



MAILED 12 JAN 2004	
WIPO	PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 OCT. 2003

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

INPI

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 B H / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 75 INPI PARIS E LIEU 0213800 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 0 5 NOV. 2002		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH 109, boulevard Haussmann 75008 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) B0453FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Particules dissymétriques de taille nanométrique ou mésoscopique, et leur procédé de préparation.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public à caractère scientifique et technique	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	3, rue Michel Ange	
	Code postal et ville	17 5 0 1 6 PARIS	
	Pays	FR	
Nationalité		FR	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 5 NOV 2002 <small>Reçue à l'INPI</small>	
LIEU 75 INPI PARIS E N° D'ENREGISTREMENT 0213800 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)	
Nom	
Prénom	
Cabinet ou Société	Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	
Adresse	Rue
	Code postal et ville
	Pays
N° de téléphone (facultatif)	109, boulevard Haussmann
N° de télécopie (facultatif)	17 5 10 10 18 PARIS
Adresse électronique (facultatif)	FR
N° de téléphone (facultatif)	01 53 30 26 30
N° de télécopie (facultatif)	01 53 30 26 39
Adresse électronique (facultatif)	sueur@cabinet-sueur.fr
7 INVENTEUR (S) <small>Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques</small>	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE <small>Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)</small>	
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	<small>Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt</small> <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <small>Uniquement pour les personnes physiques</small>	
<input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS <input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint	<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suren», indiquez le nombre de pages jointes	1
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Yvette SUEUR CPI 92-1232	
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1...



REMISE DES PIÈCES
DATE **75 INPI PARIS E**
LIEU **0213800**
N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 829 G W / 010702

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0453FR
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N°
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique
Nom ou dénomination sociale		CPE LYON FORMATION CONTINUE ET RECHERCHE
Prénoms		
Forme juridique		Société Anonyme
N° SIREN		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
Code APE-NAF		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
Domicile ou siège	Rue	43 bd du 11 novembre 1918
	Code postal et ville	69100 VILLEURBANNE
	Pays	FR
Nationalité		FR
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique
Nom ou dénomination sociale		UNIVERSITE PAUL SABATIER
Prénoms		
Forme juridique		Etablissement Public à caractère scientifique, culturel et professionnel
N° SIREN		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
Code APE-NAF		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
Domicile ou siège	Rue	118, route de Narbonne
	Code postal et ville	31062 TOULOUSE
	Pays	FR
Nationalité		FR
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
6 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Yvette SUEUR CPI 92-1232
		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

La présente invention concerne des particules dissymétriques de taille nanométrique ou mésoscopique, comprenant une partie constituée par un matériau inorganique et une partie constituée par un matériau organique, ainsi qu'un
5 procédé pour leur préparation.

Il est connu de préparer des particules dissymétriques comprenant deux parties organiques par réaction de particules de latex (polystyrène) avec du styrène monomère en présence de divinylbenzène comme agent réticulant, de 2-2'-
10 azobis-(2-méthylbutyronitrile) comme initiateur de polymérisation et de poly-N-vinyl pyrrolidone comme émulsifiant. Un tel procédé consiste ainsi à faire croître un polymère par voie radicalaire à partir d'une particule de latex préconstituée et gonflée par un mélange de monomères dans
15 des conditions telles que l'on favorise une séparation de phase du latex et du polymère formé. [Cf. H.R. Sheu, et al., J. of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry, Vol. 28, 653-667 (1990)].

Par WO 01/85324, on connaît la préparation de particules solides à caractère amphiphile. Le procédé consiste à
20 modifier partiellement la surface d'une particule minérale par des chaînes organiques à caractère hydrophobe. Le produit obtenu est une composition émulsifiante comprenant des particules minérales nanométriques ayant un cœur en
25 matière minérale et un revêtement organique hydrophobe sur une partie de sa surface, le revêtement hydrophobe étant obtenu notamment par liaison covalente à partir d'un composé comprenant une longue chaîne alkyle et un groupe silanol.

Le but de la présente invention est de fournir des
30 particules de dimensions nanométriques ou mésoscopiques comprenant une partie inorganique et une partie minérale. Par dimensions nanométriques, on entend des dimensions comprises entre 1 nm et 100 nm. Par dimensions mésoscopiques, on entend des dimensions comprises entre 100 nm et 1 µm.

35 Les particules selon la présente invention sont des particules dissymétriques de dimensions nanométriques ou mésoscopiques, ayant une partie inorganique constituée par

un matériau A et une partie organique constituée par un matériau B. Elles sont caractérisées en ce que :

- le matériau inorganique A est un oxyde métallique, un métal ou un chalcogénure métallique ;
- 5 - le matériau organique B est un polymère constitué par des unités récurrentes dérivées d'un composé vinylique ;
- la partie organique présente une forme substantiellement sphérique ;
- les deux parties sont liées par des interactions physico-
- 10 chimiques ou covalentes ;
- la dimension de chacune des parties est entre 5 nm et 1 μ m, de préférence entre 50 nm et 250 nm.

Le matériau inorganique A peut être un oxyde choisi par exemple parmi la silice, les oxydes de fer, les aluminosili-

15 cates (tels que par exemple les argiles et les zéolithes), le dioxyde de titane ou l'alumine. Le matériau A peut également être un métal, choisi par exemple parmi les métaux stables en milieu aqueux (par exemple l'or, l'argent et le palladium). Le matériau A peut être en outre un chalcogé-

20 nure, choisi par exemple parmi le sulfure de cadmium, le sulfure d'or, le sulfure d'argent, le sulfure de plomb, le sélénure de cadmium, le sélénure d'or, le sélénure d'argent et le sélénure de plomb. Dans un mode de réalisation particulier, le matériau inorganique porte un groupe orga-

25 nique. Un tel groupe peut être choisi par exemple parmi les groupes alkyles, les fonctions amine, thiol ou nitrile.

Le polymère constituant le matériau organique B comprend des unités récurrentes $-CR=CR'-$, identiques ou différentes, dans lesquelles :

- 30 • R représente H ou un groupe alkyle
- R' représente H, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe alkylaryle, un alkénylaryle, un groupe pyridyle, un groupe nitrile, un groupe $-COOR''$ ou un groupe $-OC(O)R''$ dans lesquels R'' est H, un alkyle ou un alkényle.

35 Lorsque R, R' ou R'' représente un groupe alkyle ou un groupe aryle, il peut porter un groupe fonctionnel, choisi par exemple parmi les halogénures et les groupes amino.

Le polymère constituant le matériau organique B peut être réticulé ou non réticulé.

La partie inorganique des particules dissymétriques de l'invention peut avoir une forme de sphère, d'ellipse, de disque, de plaquette ou de bâtonnet, alors que la partie organique a toujours une forme substantiellement sphérique. Dans un mode de réalisation préféré, la partie inorganique a une forme sphérique, et dans ce cas, les particules dissymétriques ont une forme d'haltère lorsque les parties organique et inorganique ont sensiblement la même dimension, ou une forme de bonhomme de neige si l'une des parties a une dimension nettement plus importante que l'autre. La forme des particules dissymétriques de l'invention peut être identifiée par diverses techniques de microscopie, notamment par microscopie électronique à transmission.

Le procédé d'obtention des particules est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) au cours d'une première étape, on modifie la surface de particules constituées par le matériau inorganique A à l'aide d'un agent de couplage C qui comprend une fonction F_c qui présente une affinité pour le polymère B ;

b) au cours d'une deuxième étape, on met en contact les particules inorganiques modifiées obtenues à la fin de l'étape a) avec le ou les précurseurs du polymère B, en présence d'un amorceur radicalaire et d'un agent tensio-actif en solution dans un solvant, dans des proportions qui correspondent à un rapport 1/1 entre le nombre de particules inorganiques et le nombre de nodules de polymère souhaité.

Si N_p désigne le nombre de germes de polymérisation, TA l'agent tensio-actif et I l'amorceur radicalaire, alors le nombre de germes de polymérisation peut être estimé en première approximation par la relation $N_p \approx [TA]^{0,6} [I]^{0,4}$. Pour chaque cas particulier, en fonction du nombre de particules A présentes dans le milieu réactionnel et de leur dimension, l'opérateur effectuera des essais préliminaires, à la portée de l'homme de métier, en faisant varier les concentrations de TA et de I, afin de déterminer les concentrations optimales.

La mise en œuvre des étapes a) et b) du procédé permet d'obtenir des particules dissymétriques sous forme d'une solution colloïdale dans un solvant. Les particules peuvent être récupérées sous forme de poudre par élimination du solvant, lorsque la partie organique de la particule est constituée par un polymère dont la température de transition vitreuse est supérieure à la température ambiante. Lorsque la température de transition du matériau n'est pas compatible avec la température requise pour le séchage, on peut récupérer les particules par lyophilisation.

Les particules inorganiques initiales de matériau A utilisées dans l'étape a) du procédé peuvent avoir une forme de sphère, d'ellipse, de disque, de plaquette ou de bâtonnet. La forme des particules utilisés se retrouve dans la partie inorganique des particules dissymétriques obtenues après le traitement de l'étape b).

Les particules inorganiques initiales sont utilisées de préférence pour l'étape a) sous forme d'une suspension colloïdale dont le taux de matière solide est entre 2 et 35% et dont le pH est ajusté de façon à permettre l'interaction avec l'agent de couplage C.

Les particules inorganiques A utilisées dans l'étape a) du procédé sont choisies en fonction du matériau souhaité pour la partie inorganique des particules dissymétriques que l'on veut préparer, étant entendu que le matériau de la particule initiale est identique au matériau de la partie inorganique de la particule dissymétrique.

Un cas particulièrement intéressant est constitué par l'utilisation de particules de silice ayant un diamètre d'environ 100 nm. De telles particules peuvent être obtenues par voie sol-gel, bien connue notamment sous le nom de procédé Stöber. Selon ce procédé, une solution hydroalcoolique basique est préparée par addition d'une solution aqueuse d'ammoniaque à un volume donné d'alcool, de préférence l'éthanol. Après homogénéisation, un précurseur de silice de type tétraalkoxysilane, de préférence le tétraéthoxysilane, est ajouté, et la réaction se produit pendant au moins 12

heures sous agitation modérée et en contrôlant la température.

L'étape a) peut être mise en œuvre de différentes manières.

5 Selon un premier mode de réalisation, on met en contact les particules inorganiques avec une macromolécule possédant une chaîne hydrophile terminée par une fonction polymérisable F_c , ladite macromolécule étant désignée ci-après par macromonomère, et on maintient le milieu réactionnel sous
10 agitation pendant une certaine durée. Comme exemples de macromonomères, on peut citer les poly(oxyde d'éthylène), les hydroxycelluloses, les poly(vinylpyrrolidone), les poly(acide acrylique) et les poly(alcool polyvinylique), lesdits composés portant la fonction F_c polymérisable par
15 voie radicalaire précitée. La fonction polymérisable F_c peut être par exemple un groupe vinyle, un groupe méthacrylate ou un groupe allyle. Lorsque les particules inorganiques sont des particules de silice, on peut avantageusement utiliser comme macromonomère un poly(éthylèneglycol) monométhyléther
20 méthacrylate.

Pour déterminer la quantité de macromonomère nécessaire, on peut par exemple mesurer l'isotherme d'adsorption du macromonomère choisi sur la particule inorganique. Si une adsorption est effectivement observée,
25 l'homme de métier pourra effectuer des essais préliminaires en se plaçant à de faibles concentrations, qui sont en général suffisantes afin d'éviter de favoriser la nucléation de particules dans la phase continue au cours de l'étape b), pour déterminer les conditions optimales.

30 La durée requise pour assurer une adsorption complète du macromonomère sur la particule A lors de l'étape a) doit être ajustée en fonction de la nature du macromonomère et de la particule inorganique. Une durée de 24 heures est généralement suffisante.

35 Selon un deuxième mode de réalisation, l'étape a) peut être mise en œuvre par greffage covalent d'un agent de couplage portant une fonction polymérisable F_c présentant une affinité pour le polymère B.

Lorsque A est un oxyde minéral, l'agent de couplage fixé par greffage covalent peut être choisi parmi les dérivés organométalliques tels que les organosilanes répondant à la formule $R^1_nSiX_{4-n}$ ($n=1$ à 3), dans laquelle X est un groupe hydrolysable (par exemple un halogène ou un alkoxyde) et R^1 est un radical comprenant le groupe fonctionnel F_c précité. Comme exemple d'un tel agent de couplage, on peut citer les allyltrialkoxysilanes. La surface de la particule inorganique est alors modifiée de façon à permettre la fixation des nuclei de polymère en croissance. Dans ce cas, le procédé de modification des particules inorganiques consiste à faire adsorber l'agent de couplage à la surface des particules, puis à chauffer le milieu réactionnel à la température requise pour assurer le greffage covalent du composé par réaction d'hydrolyse-condensation des groupes X avec les groupements silanols de surface. L'excès des divers réactifs peut être éliminé du milieu réactionnel en fin de procédé par dialyse. Les particules ainsi obtenues sont formées par un cœur en matériau inorganique portant à sa surface des substituants organiques qui ont une fonction polymérisable libre. Ce procédé est particulièrement intéressant lorsque l'oxyde minéral est une silice.

Lorsque A est un métal, l'agent de couplage fixé par greffage covalent peut être choisi parmi les organothiols RSH et les amines RNH_2 dans lesquels R est un substituant portant le groupe fonctionnel F_c présentant une affinité pour le polymère B ou un précurseur dudit polymère. Comme exemple d'un tel agent de couplage, on peut citer la 4-vinylaniline.

Dans un troisième mode de réalisation, les particules inorganiques sont mises en suspension à pH proche de la neutralité de sorte qu'elles sont chargées en surface, en présence d'un composé amphiphile constitué par une partie hydrophobe qui possède un groupe polymérisable et par une tête polaire qui porte une charge opposée à celle de la surface. Les composés amphiphiles peuvent s'adsorber fortement à la surface de la particule inorganique par des interactions électrostatiques. Ces molécules amphiphiles, qui

présentent simultanément un caractère tensioactif (surfactant) et qui sont des monomères, sont connues par l'homme de l'art sous le nom de surfmères. Comme exemple de surfmère, on peut citer les composés dérivés de styrène sulfonates (à tête polaire hydrophile chargée négativement) et les ~~alkylammonium quaternaires (à tête polaire chargée~~ positivement), les deux types de composés étant porteurs d'un groupe hydrophobe (tel qu'une longue chaîne alkyle par exemple) terminé par une fonction polymérisable. Le bromure de N,N-diméthyl-N-[11-(p-vinylbenzoyloxy)undecyl] octadecylammonium, dont la synthèse est décrite par Jung et al. dans Langmuir 2000, 16, 4185-4195), est un cas typique d'ammonium quaternaire polymérisable.

Il existe également différents modes de mise en œuvre de l'étape b).

Selon une première variante, l'étape b) est effectuée en mettant en contact les particules de matériau inorganique A modifiées obtenues à la fin de l'étape a) avec un monomère précurseur du polymère B en présence d'un initiateur de polymérisation, ledit monomère portant des fonctions F_B capables de réagir avec les fonctions F_C . Ce mode de mise en œuvre est particulièrement préféré.

Selon une deuxième variante, l'étape b) est effectuée en mettant en contact les particules de matériau A obtenues à la fin de l'étape a) avec un oligomère du polymère B en présence d'un initiateur de polymérisation.

Dans toutes les variantes, on peut arrêter le processus de polymérisation de l'étape b) en refroidissement le milieu réactionnel jusqu'à la température ambiante, puis en dialysant le milieu réactionnel refroidi de façon à éliminer les traces de monomère et d'amorceur qui n'ont pas réagi, ainsi que l'excès d'agent tensioactif.

Les particules dissymétriques obtenues à la fin de l'étape b) peuvent être soumises à un traitement supplémentaire visant à modifier les groupements de surface du matériau A non modifiés lors de l'étape b).

Lorsque le précurseur du polymère B est un monomère, il est choisi de préférence parmi les composés ayant un groupe

vinyle qui joue le rôle de fonction polymérisable F_B . De tels composés répondent par exemple à la formule $HRC=CHR'$ dans laquelle R et R' ont la signification donnée précédemment. On peut citer en particulier les monomères qui
5 contiennent un groupe vinyle, notamment le styrène, l' α -méthylstyrène, la vinyl-pyridine, l'acétate de vinyle, ou le propionate de vinyle. On peut également citer les monomères comprenant un groupe acrylique, notamment les esters vinyliques du type méthacrylate de méthyle, acrylate
10 d'éthyle, acrylate de butyle, méthacrylate d'éthylhexyle, acrylonitrile, méthacrylonitrile.

Pour l'obtention d'un matériau organique B réticulé, on utilise un mélange de monomères comprenant un ou plusieurs des monomères ci-dessus, et un monomère réticulant
15 comprenant un second groupe F_B . Comme exemple de monomères réticulants, on peut citer l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA), le diéthylène glycol diméthacrylate, le méthacrylate de vinyle, le divinylbenzène. La proportion de monomère capable de réticuler par rapport au monomère
20 monofonctionnel est de préférence de 1 à 10% en poids.

Lorsque le précurseur du polymère B est un oligomère, il est choisi de préférence parmi les polymères ou copolymères obtenus à partir d'un monomère tel que défini ci-dessus, ou à partir d'un mélange de monomères comprenant
25 éventuellement un monomère réticulant.

On utilise de préférence comme solvant, l'eau ou un mélange eau-alcool (de préférence l'éthanol) dans des proportions eau/alcool entre 100/0 et 50/50.

L'agent tensio-actif permet d'effectuer la réaction en
30 émulsion ou en miniémulsion. Il peut être choisi parmi les agents tensio-actifs anioniques, cationiques ou non ioniques. Pour les agents tensioactifs non ioniques, on peut utiliser par exemple les alkylphénols polyoxyéthylénés. Comme agent tensio-actif anionique, on peut utiliser par
35 exemple un alkyl benzène sulfonate ou un alkyl sulfonate. Lorsque la polymérisation est effectuée en dispersion, on ajoute au milieu réactionnel un stabilisant stérique tel qu'une poly(N-vinylpyrrolidone) ou l'hydroxypropylcellulose.

Certains de ces composés ont été cités comme agent de couplage et remplissent par conséquent une double fonction.

La forme des particules dissymétriques obtenues à la fin de l'étape b) dépend d'une part de la forme des particules inorganiques initiales et d'autre part de la durée de

l'étape b). Lorsque les particules inorganiques ont une forme sphérique, les particules dissymétriques obtenues ont une forme comportant deux parties sphériques. Pour une faible durée de l'étape b), la partie inorganique est plus importante que la partie organique. Lorsque la durée de l'étape b) augmente, la taille des deux parties devient égale et on obtient d'abord une forme en "haltère", puis une forme en bonhomme de neige dans laquelle la partie inorganique est plus petite que la partie organique.

Les particules dissymétriques obtenues par le procédé de l'invention peuvent être modifiées par réaction des fonctions actives présentes sur la partie organique ou sur la partie minérale.

Les particules de l'invention peuvent être utilisées dans de nombreux domaines techniques. Une modification appropriée de leur caractère amphiphile en fonction de leur caractéristique chimique, et le choix d'une taille particulière permettent de stabiliser de nombreuses émulsions "huile/eau". Ainsi, les particules pourraient être utiles notamment dans l'industrie des peintures.

La présente invention est décrite plus en détail par les exemples suivants qui sont donnés à titre d'illustration et auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Dans tous les exemples, on a utilisé comme particules inorganiques initiales, des particules de silice d'environ 100 nanomètres de diamètre, préparées par un procédé sol-gel, dit "procédé Stöber", de la manière suivante.

On a préparé une solution hydroalcoolique basique en ajoutant 75 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque à pourcentage massique moyen de 29% en ammoniac à un 1 L d'éthanol. Après homogénéisation, on a ajouté 30 mL de tétraéthoxysilane en tant que précurseur de silice, et on a

laissé le milieu réactionnel pendant 12 heures, sous agitation modérée et en contrôlant la température.

La préparation a été effectuée à différentes températures, toutes les autres conditions étant restées inchangées. On a ainsi obtenu, dans chaque cas, environ 8 g de silice. Le diamètre des particules obtenues (Φ), en fonction de la température (T) de la réaction, est donné dans le tableau 1.

Tableau 1

T	Φ
25°C	200 nm
50°C	100 nm
70°C	50 nm

Après la fin de la synthèse, les excès de réactifs ont été éliminés par des dialyses successives dans des sacs de dialyse immergés dans de l'eau distillée de façon à échanger le solvant éthanol contre de l'eau. Les sacs de dialyse sont constitués par une membrane en cellulose régénérée. La dialyse est considérée comme terminée lorsque le pH de l'eau à l'extérieur de la membrane se rapproche de la neutralité (entre 7 et 8). La suspension obtenue a été concentrée en immergeant le sac de dialyse dans une solution aqueuse concentrée contenant environ 200 g.L⁻¹ de Poly Ethylène Glycol (35000 g.mol⁻¹). On a ensuite déterminé la concentration de silice dans la suspension en mesurant la masse d'un extrait sec.

Les exemples 1 à 3 illustrent la modification de la surface des particules inorganiques initiales, conformément à la première étape du procédé de l'invention.

Les exemples 4 et 5 illustrent la préparation de particules dissymétriques, à partir des particules de silice dont la surface a été modifiée.

Exemple 1

Modification de la surface des particules de silice par
adsorption d'un macromonomère

La surface des particules de silice initiales a été
5 modifiée de la manière suivante, à partir de suspensions des
particules ayant les concentrations respectives indiquées
dans le tableau ci-dessous.

Taille de la silice (nm)	Concentration en silice (g.L ⁻¹)
50	1,25
100	10
200	80

A la suspension aqueuse de particules de silice
10 colloïdale, on a ajoutée une solution aqueuse de poly-
(éthylèneglycol) monométhyléther méthacrylate (qui est une
macromolécule possédant une chaîne hydrophile terminée par
une fonction polymérisable), dans des proportions telles que
la quantité de macromonomère soit proche de 2 mg par m² de
15 silice (étant rappelé que la surface d'une particule de
silice est prise égale à $4.\Pi.r^2$, r étant le rayon moyen de
la particule). Après agitation du mélange pendant 24 heures,
le degré d'adsorption de la macromolécule sur la silice a
été considéré comme satisfaisant. Une dialyse a été
20 effectuée dans les conditions mentionnées ci-dessus.

Exemple 2

Modification de la surface des particules de silice par
greffage d'un trialkoxysilane fonctionnel

On a effectué un essai pour chaque suspension de
25 particules obtenue avant dialyse dans l'exemple 1.

A chaque suspension de silice, on a ajouté un large
excès d'allyltriméthoxysilane (environ 5,6 µL par m² de
surface de silice), après avoir ramené le milieu réactionnel
à température ambiante. On a laissé le milieu réactionnel au
30 repos pendant 12 heures pour que le composé s'adsorbe à la
surface des particules, puis on a porté le réacteur à 100°C

afin d'assurer le greffage covalent du composé par réaction d'hydrolyse-condensation des groupes méthoxy avec les groupements silanol de la surface des particules de silice. Ensuite, on a soumis la suspension de particules modifiées
5 obtenues, à une dialyse.

Exemple 3

Modification de la surface des particules de silice par un surfmère

On a effectué un essai pour chaque suspension de
10 particules obtenue dans l'exemple 1 avant dialyse.

A chaque suspension de silice à pH neutre, on a ajouté 0,066 μ moles (soit 45,2 μ g) par m^2 de silice de bromure de N,N-diméthyl-N-[11-(p-vinylbenzoyloxy)undecyl] octadecyl-ammonium synthétisé au préalable selon le procédé décrit par
15 Jung et al. (Langmuir 2000, 16, 4185-4195). Après adsorption pendant 12 heures, les excès de réactifs ont été éliminés par dialyse.

Exemple 4

Synthèse des nodules de polymère.

20 Des particules de silice modifiées en surface obtenues selon le procédé des exemples 1 à 3 ont été modifiées par fixation d'un nodule de polystyrène de la manière suivante :

- à 100 mL d'une suspension de particules modifiées à la concentration de 10 g.L^{-1} , on a ajouté un tensioactif
25 non ionique (0,3 g dilués dans 2 mL d'eau distillée) de type Poly Ethylène Glycol nonylphényl éther, de sorte que la concentration en tensioactif (3 g.L^{-1}) soit supérieure à la Concentration Micellaire Critique dudit tensioactif ;

- on a ajouté du styrène monomère (10 g, soit
30 11 mL), de sorte que sa concentration soit de 100 g.L^{-1} et a agité vigoureusement le mélange afin d'assurer l'homogénéité du milieu réactionnel ;

- on a dégazé la suspension par circulation d'un courant d'azote et montée progressivement la température
35 jusqu'à 70°C , qui est la condition standard pour la polymérisation du styrène ;

- lorsque l'équilibre thermique a été atteint, au bout de quinze minutes environ, on a ajouté un amorceur radicalaire, le persulfate de sodium, à raison de 0,5% en masse de monomère, (0,05 g dilués dans 2 mL d'eau distillée) afin d'initier la réaction de polymérisation. Après homogénéisation, l'agitation est ramenée à 300 tours.min⁻¹,

- après une durée t, on a ramené le milieu réactionnel à température ambiante, puis on a effectué une dialyse dans les conditions décrites précédemment pour éliminer les traces de monomère et d'amorceur n'ayant pas réagi ainsi que l'excès de tensioactif.

Les particules dissymétriques obtenues ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission.

La figure 1 représente une micrographie des particules dissymétriques obtenues à partir des particules de silice modifiées selon l'exemple 1 et traitées par le styrène pendant une durée de 45 min. Les particules dissymétriques ont une forme en "haltère" avec une partie silice (en gris foncé) et une partie polymère (en gris plus clair) chacune de forme sphérique et d'une taille voisine de 100 nm.

La figure 2 représente une micrographie des particules dissymétriques obtenues à partir des particules de silice modifiées selon l'exemple 1 et traitées par le styrène pendant une durée de 60 min. Les particules dissymétriques ont une forme en "bonhomme de neige" dans laquelle la partie polymère a une taille supérieure à celle de la partie silice qui reste celle des particules de silice d'origine, à savoir 100 nm.

Exemple 5

On a reproduit le mode opératoire de l'exemple 4, à l'aide de particules obtenues selon l'exemple 1, mais en remplaçant le styrène par un mélange de styrène et de divinylbenzène. Au cours d'un premier essai, on a utilisé un mélange constitué par 9,9 g de styrène et 0,1 g de divinylbenzène. Au cours d'un second essai, on a utilisé un mélange constitué par 9,8 g de styrène et 0,2 g de divinylbenzène.

Les nodules de polymère fixés sur les particules de silice dans les deux cas sont constitués par un polystyrène réticulé.

La figure 3 représente une micrographie des particules
s dissymétriques obtenues. Elles ont une forme en "bonhomme de neige" dans laquelle la partie polymère (gris clair) a une taille supérieure à celle de la partie silice (gris foncé) qui reste celle des particules de silice d'origine.

Revendications

1. Particules dissymétriques de dimensions nanométriques ou mésoscopiques, ayant une partie inorganique constituée par un matériau A et une partie organique
5 constituée par un matériau B, caractérisées en ce que :

- le matériau inorganique A est un oxyde métallique, un métal ou un chalcogénure métallique ;
- le matériau organique B est un polymère constitué par des unités récurrentes dérivées d'un composé vinylique ;
- 10 - la partie organique présente une forme substantiellement sphérique ;
- les deux parties sont liées par des interactions physico-chimiques ou covalentes ;
- la dimension de chacune des parties est entre 5 nm et
15 1 μ m, de préférence entre 50 nm et 250 nm.

2. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que leurs dimensions sont comprises entre 1 nm et 100 nm ou entre 100 nm et 1 μ m.

3. Particules selon la revendication 1, caractérisées
20 en ce que le matériau inorganique A est un oxyde, un métal ou un chalcogénure.

4. Particules selon la revendication 3, caractérisées en ce que l'oxyde est choisi parmi la silice, les oxydes de fer, les aluminosilicates, le dioxyde de titane et
25 l'alumine.

5. Particules selon la revendication 3, caractérisées en ce que le métal est choisi parmi les métaux stables en milieu aqueux.

6. Particules selon la revendication 3, caractérisées
30 en ce que le chalcogénure est choisi parmi le sulfure de cadmium, le sulfure d'or, le sulfure d'argent, le sulfure de plomb, le sélénure de cadmium, le sélénure d'or, le sélénure d'argent et le sélénure de plomb.

7. Particules selon la revendication 1, caractérisées
35 en ce que le matériau inorganique porte un groupe organique.

8. Particules selon la revendication 7, caractérisées en ce que le groupe organique est choisi parmi les groupes alkyles, les fonctions amine, thiol ou nitrile.

9. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que le polymère comprend des unités récurrentes $-CR=CR'-$, identiques ou différentes, dans lesquelles :

- R représente H ou un groupe alkyle
- R' représente H, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe alkylaryle, un alkénylaryle, un groupe pyridyle, un groupe nitrile, un groupe $-COOR''$ ou un groupe $-OC(O)R''$ dans lesquels R'' est H, un alkyle ou un alkényle.

10. Particules selon la revendication 9, caractérisées en ce que le groupe alkyle ou le groupe aryle porte un groupe fonctionnel.

11. Particules selon la revendication 9, caractérisées en ce que le polymère est réticulé ou non réticulé.

12. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que la partie inorganique a une forme de sphère.

13. Particules selon la revendication 12, caractérisées en ce qu'elles ont une forme d'haltère, les parties organique et inorganique ayant sensiblement la même dimension.

14. Particules selon la revendication 12, caractérisées en ce qu'elles ont une forme de bonhomme de neige, la partie inorganique ayant une dimension nettement différente de la partie organique.

15. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que la partie inorganique a une forme d'ellipse, de disque, de plaquette ou de bâtonnet.

16. Procédé de préparation de particules dissymétriques selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) au cours d'une première étape, on modifie la surface de particules constituées par le matériau inorganique A à l'aide d'un agent de couplage C qui comprend une fonction F_c qui présente une affinité pour le polymère B ;

b) au cours d'une deuxième étape, on met en contact les particules inorganiques modifiées obtenues à la fin de l'étape a) avec le ou les précurseurs du polymère B, en

~~présence d'un amorceur radicalaire et d'un agent tensio-~~
actif en solution dans un solvant, dans des proportions qui
correspondent à un rapport 1/1 entre le nombre de particules
inorganiques et le nombre de nodules de polymère souhaité.

5 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en
ce que l'on extrait les particules du milieu réactionnel par
évaporation du solvant ou par lyophilisation.

18. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en
ce que les particules inorganiques initiales sont utilisées
10 pour l'étape a) sous forme d'une suspension colloïdale dont
le taux de matière solide est entre 2 et 35% et dont le pH
est ajusté de façon à permettre l'interaction avec l'agent
de couplage C.

19. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en
15 ce que les particules inorganiques sont des particules de
silice ayant un diamètre d'environ 100 nm.

20. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en
ce que la fonction Fc est un groupe vinyle, un groupe allyle
ou un groupe méthacrylate.

20 21. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en
ce que l'on effectue l'étape a) en mettant en contact les
particules inorganiques avec un macromonomère constitué par
une macromolécule possédant une chaîne hydrophile terminée
par une fonction polymérisable Fc, et on maintient le milieu
25 réactionnel sous agitation.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en
ce que le macromonomère est choisi parmi les poly(oxyde
d'éthylène), les hydroxycelluloses, les poly(vinyl-
pyrrolidone), les poly(acide acrylique) et les poly(alcool
30 polyvinylique), lesdits composés portant la fonction Fc.

23. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en
ce que l'on effectue l'étape a) par greffage covalent d'un
agent de couplage portant une fonction polymérisable Fc.

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en
35 ce que la partie inorganique A est un oxyde minéral et
l'agent de couplage est choisi parmi les organosilanes
répondant à la formule $R^1_n SiX_{4-n}$ (n=1 à 3), dans laquelle X
est un groupe hydrolysable et R^1 est un radical comprenant

le groupe fonctionnel F_c .

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que l'agent de couplage est un allyltrialkoxysilane.

26. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en
5 ce que la particule inorganique A est en métal, et l'agent de couplage est choisi parmi les organothiols R^1SH et les amines R^1NH_2 dans lesquels R^1 est un substituant portant le groupe fonctionnel F_c .

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en
10 ce que l'agent de couplage est la 4-vinyllaniline.

28. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on effectue l'étape a) en mettant les particules inorganiques en suspension à pH proche de la neutralité, et en ajoutant un composé amphiphile constitué par une partie
15 hydrophobe qui possède un groupe polymérisable et par une tête polaire qui porte une charge opposée à celle de la surface des particules.

29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que les molécules amphiphiles sont choisies parmi les
20 composés dérivés de styrène sulfonates et les alkylammonium quaternaires, les deux types de composés étant porteurs d'un groupe hydrophobe.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que la molécule amphiphile est le bromure de N,N-di-
25 méthyl-N-[11-(p-vinylbenzoyloxy)undecyl] octadecyl-ammonium.

31. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'étape b) est effectuée en mettant en contact les particules de matériau inorganique A modifiées obtenues à la fin de l'étape a) avec un monomère précurseur du polymère B
30 en présence d'un initiateur de polymérisation, ledit monomère portant des fonctions F_b capables de réagir avec les fonctions F_c .

32. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'étape b) est effectuée en mettant en contact les
35 particules de matériau A obtenues à la fin de l'étape a) avec un oligomère du polymère B en présence d'un initiateur de polymérisation.

33. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en

~~ce que les particules dissymétriques obtenues à la fin de~~
l'étape b) peuvent être soumises à un traitement supplémentaire visant à modifier les groupements de surface du matériau A non modifiés lors de l'étape b).

5 34. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que le précurseur monomère est choisi parmi les composés ayant un groupe vinyle qui joue le rôle de fonction polymérisable F_B .

35. Procédé selon la revendication 34, caractérisé en
10 ce que le monomère répond à la formule $HRC=CHR'$ dans laquelle :

- R représente H ou un groupe alkyle
- R' représente H, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe alkylaryle, un alkénylaryle, un groupe pyridyle, un
15 groupe nitrile, un groupe $-COOR''$ ou un groupe $-OC(O)R''$ dans lesquels R'' est H, un alkyle ou un alkényle.

36. Procédé selon la revendication 35, caractérisé en ce que le monomère est choisi parmi le styrène, l' α -méthylstyrène, la vinyl-pyridine, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate
20 d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate d'éthylhexyle, l'acrylonitrile, et le méthacrylonitrile.

37. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que l'on utilise un mélange comprenant un ou plusieurs
25 monomères possédant un groupe F_B , et un monomère comprenant un second groupe F_B .

38. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce que l'oligomère est choisi parmi les polymères ou copolymères obtenus à partir de monomères ayant un groupe vinyle
30 qui joue le rôle de fonction polymérisable F_B et portant éventuellement une fonction à caractère réticulant.

39. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi l'eau et les mélanges eau-alcool dans des proportions eau/alcool entre 100/0 et
35 50/50.

40. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif est choisi parmi les agents tensio-actifs anioniques, cationiques ou non ioniques.

Fig. 1

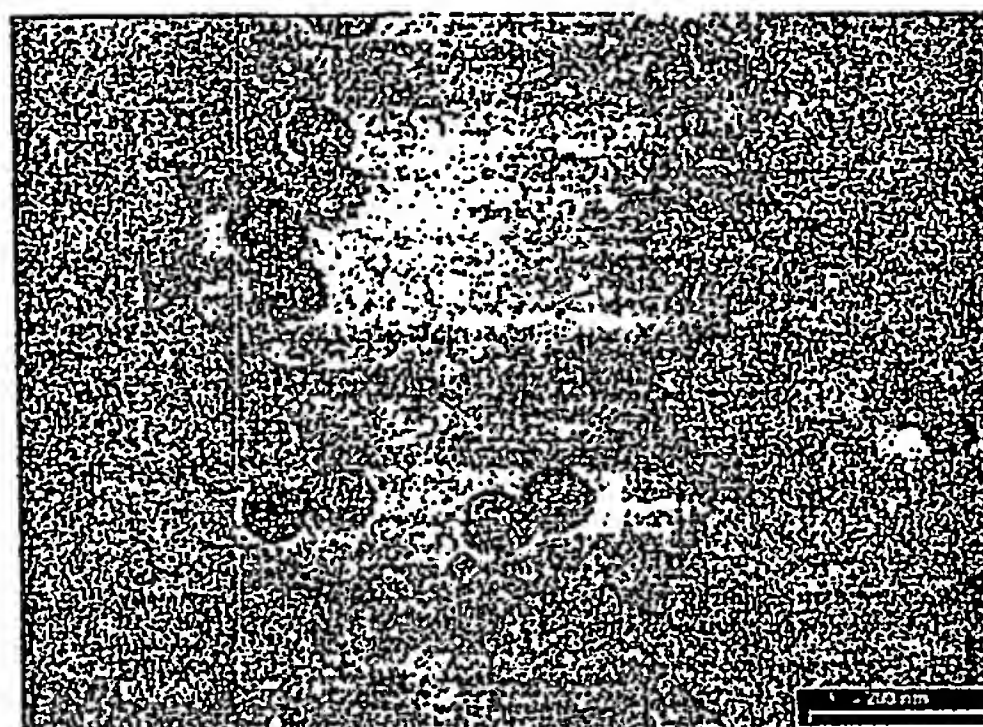
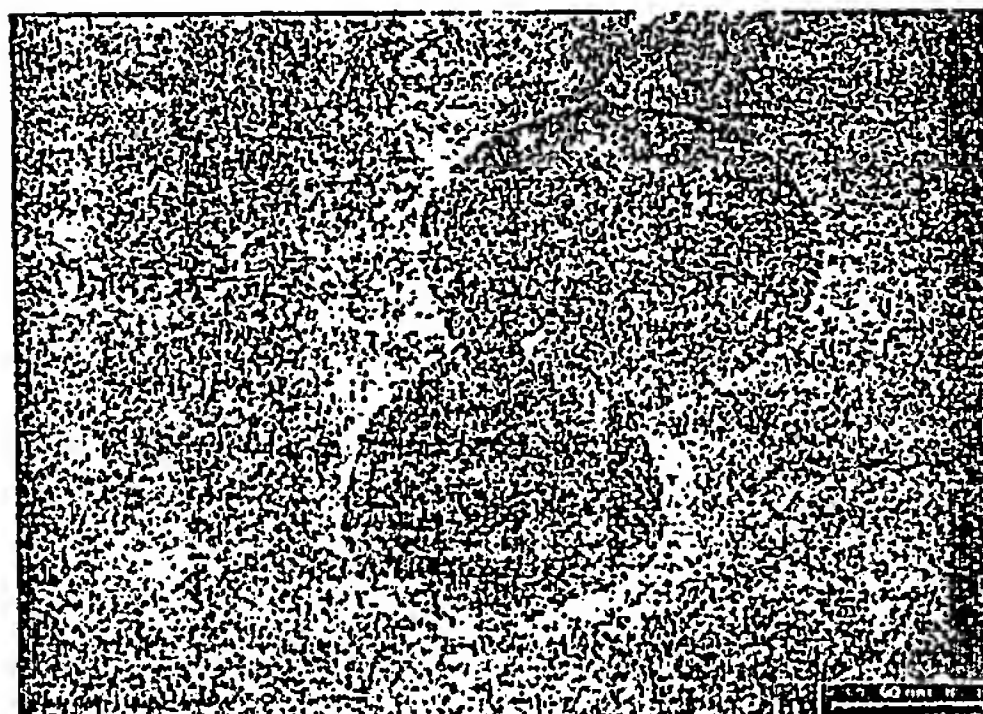
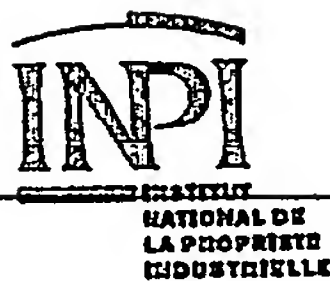


Fig. 2



Fig. 3





BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11 235 02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0453FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0213800	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Particules dissymétriques de taille nanométrique ou mésoscopique, et leur procédé de préparation.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
Centre National de la Recherche Scientifique 3, rue Michel Ange 75016 PARIS		Université Paul Sabatier 118 route de Narbonne 31062 TOULOUSE	CPE Lyon Formation Continue et Recherche 43 bd du 11 novembre 1918 69100 VILLEURBANNE
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		RECOLUSA	
Prénoms		Stéphane	
Adresse	Rue	Résidence Campus Haut Brion, Appt 141, Bât. C 64bis, avenue Phénix Haut Brion	
	Code postal et ville	33600	PESSAC
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		PONCET-LEGRAND	
Prénoms		Céline	
Adresse	Rue	Résidence Parc des Arceaux, Bât. B2 29, rue Calvin	
	Code postal et ville	34080	MONTPELLIER
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		RAVAINE	
Prénoms		Serge	
Adresse	Rue	8, avenue Saint Nicolas	
	Code postal et ville	33610	CESTAS
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 04/11/2002 Yvette SUBUR CPI 92-1232			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI

N° 11 235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg.
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0453FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0213800	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Particules dissymétriques de taille nanométrique ou mésoscopique, et leur procédé de préparation.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
Centre National de la Recherche Scientifique 3, rue Michel Ange 75016 PARIS		Université Paul Sabatier 118 route de Narbonne 31062 TOULOUSE	CPE Lyon Formation Continue et Recherche 43 bd du 11 novembre 1918 69100 VILLEURBANNE
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		DUGUET	
Prénoms		Etienne	
Adresse	Rue	1, rue Paul Langevin	
	Code postal et ville	33130	BEGLES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BOURGEAT-LAMI	
Prénoms		Elodie	
Adresse	Rue	19, impasse du Richaud	
	Code postal et ville	01120	NIEVROZ
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		MINGOTAUD	
Prénoms		Christophe	
Adresse	Rue	96, rue de Limayrac	
	Code postal et ville	31500	TOULOUSE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 04/11/2002 Yvette SUEUR CPI 92-1232			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.